

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-80687

(43)公開日 平成5年(1993)4月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 H 1/02		8106-2K		
G 03 F 7/004	5 2 1	7124-2H		
	7/027	9019-2H		

審査請求 未請求 請求項の数7(全8頁)

(21)出願番号 特願平3-241018

(22)出願日 平成3年(1991)9月20日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 川上 哲司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 脇田 克也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

(72)発明者 河村 達朗

大阪府門真市大字門真1006番地

松下電器

産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小鍛治 明 (外2名)

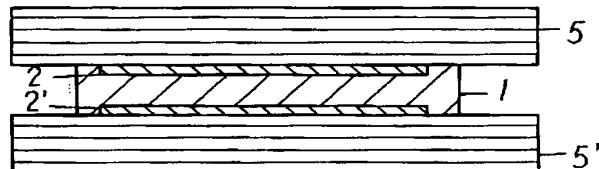
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホログラム記録材料並びにホログラム記録素子並びにその製造方法

(57)【要約】

【目的】 光導電性を有する要素、2次の超分極を示す要素および電子又は正孔捕捉要素を含み且つ反転対称中心を有しない構造の高分子組成物であるホログラム記録材料を記録層とした記録素子で、高感度高回折効率で特性が安定で、大面積化を容易にする。

【構成】 p-( $\beta$ -ジシアノビニルフェノキシ)エチルメタクリレートとメチルメタクリレートとの共重合体、ビニルカルバゾールオリゴマ、ポリカーボネートを加えた溶液を、片面に透明電極を有する透明基板に塗布乾燥し、2枚の透明基板5, 5'の塗膜を重ね合わせ加熱プレスし、Tg以上に加熱下透明電極2, 2'間に電界印加し記録層1を有したホログラム記録素子を得た。記録素子をHe-Cdレーザを光源として、透明電極2, 2'間に電圧印加しながらホログラム記録を行ったところ、出射角約15度の反射回折光が得られ、Xeランプ照射でホログラム記録が消去できた。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光導電性を有する要素、2次の超分極を示す要素、および電子または正孔捕捉要素を含み、且つ反転対称中心を有しない構造の高分子組成物であることを特徴とするホログラム記録材料。

【請求項2】電子または正孔捕捉要素が、複量体アニオニラジカルまたは複量体力チオニラジカルを形成し得る化合物であることを特徴とする、請求項1記載のホログラム記録材料。

【請求項3】正孔捕捉要素が、カルバゾールの2量体力チオニラジカルを形成し得る化合物であることを特徴とする、請求項1記載のホログラム記録材料。

【請求項4】光導電性を有する要素、2次の超分極を示す要素、および電子または正孔捕捉要素を含み、且つ反転対称中心を有しない構造である高分子組成物で構成される記録層の両面に、透明電極を有することを特徴とするホログラム記録素子。

【請求項5】電子または正孔捕捉要素が、複量体アニオニラジカルまたは複量体力チオニラジカルを形成し得る化合物であることを特徴とする請求項4記載のホログラム記録素子。

【請求項6】正孔捕捉要素が、カルバゾールの2量体力チオニラジカルを形成し得る化合物であることを特徴とする請求項4記載のホログラム記録素子。

【請求項7】(1) 固体状態で光導電性を有する要素、2次の超分極を示す要素、および電子または正孔捕捉要素を含む高分子組成物の溶液を作製する溶液作製工程、

(2) 前記高分子組成物の溶液を透明基板に設けた透明電極層の上に塗布・乾燥して記録層を形成する記録層形成工程、(3) 前記記録層形成工程を経た透明基板を2枚用意し、前記記録層同士を重ね合わせた状態で溶融加圧形成して溶着する溶着工程、(4) 前記高分子組成物のガラス転移温度以上へ前記記録層を加熱しながら前記透明電極層の間に電界を印加し、その後冷却する分極工程の以上4工程を経由することを特徴とするホログラム記録素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、空間光変調やリアルタイムホログラム記録を実施できる光屈折性のホログラム記録材料及びこれを用いたホログラム記録素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より光屈折性(フォトリフラクティブ)効果は、ニオブ酸リチウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸ストロンチウムバリウム、ビスマスシリコンオキサイドなどの無機の2次非線形光学結晶について見いだされ、空間光変調素子、リアルタイムホログラム記録素子あるいは位相共役素子として研究、利用されてきた。

## 【0003】一方で有機の2次非線形光学材料は、大き

2

な非線形光学定数が見込まれるため近年注目され、特にレーザー光の波長変換やポッケルス効果による電気光学変調素子として利用すべく活発に研究されている。

【0004】また、新たに2次非線形光学材料である2-シクロオクチルアミノ-5-ニトロピリジンにテトラシアノキノリン(TCNQ)をドープした有機結晶において、これまで無機結晶でのみ確認されていた光屈折効果が発現することが確認された(リット・ステイト・コミュニケーション第74巻第867~870頁(K. Shutter, J. Hulliger and P. Guntner Solid State Communications, Vol. 74, No. 8, p867-870, 1990))。

【0005】さらに、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン・ジグリシジルエーテル(いわゆるビスフェノールAのジグリシジルエーテル)と4-ニトロ-1,2-フェニレンジアミンのエポキシ重合体に、光導電剤であるジエチルアミノベンズアルデヒドジフェニルヒドラゾンをドープしたガラス転移温度が低い高分子組成物に、ニトロアニリン部分の配向を促すための電界印加と同時に、1.3W/cm<sup>2</sup>の光量でホログラフィック露光して0.001%オーダーの回折光の発生が確認された(フィジカル・レビュー・レターズ第66巻第1846~1849頁(Stephan Ducharme, J.C. Scott, R.J. Twieg, and W.E. Moerner, Physical Review Letters, 66(14), 1846-1849 (1991)))。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしビスマスシリコンオキサイドなどの無機系材料の場合には、大きな単結晶を得ることが容易ではないため、大面積のホログラム素子を製造することが困難であり、製造効率の低さのために素子が高価になるという課題があった。

【0007】一方、有機系材料の場合には、ホログラム素子の大面積化や低価格化の可能性があると考えられているが、前述のテトラシアノキノリンをドープした2-シクロオクチルアミノ-5-ニトロピリジンでは、感度、回折効率がともに低く、実用的でない。さらに結晶であるために無機材料の場合と同様に大面積のホログラム記録素子を得ることは困難であるという課題があった。

【0008】またさらに高分子組成物でも、前述のような低分子の光導電剤をドープしたエポキシ系高分子非線形光学材料では、光導電材の溶解性が低く、分極させた状態での加熱硬化ができず安定性にかけるという課題と、電荷生成能力が劣るとともに電荷のトラップがほとんどないため、大きな空間電荷分布の形成が期待できない、すなわち回折効率の増大を期待できないという課題があった。

【0009】本発明は、前記課題を解決するために、有機材料であって非晶質の高分子組成物であるホログラム記録材料の提供と、この材料を用いた大面積化が容易で高感度高回折効率で特性が安定なホログラム記録素子、

および製造効率が高く安価なホログラム記録素子の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するためには、本発明のホログラム記録材料は、光導電性を有する要素、2次の超分極を示す要素、および電子または正孔捕捉要素を含み、且つ反転対称中心を有しない構造の高分子組成物であることを特徴とする。

【0011】また、本発明のホログラム素子は、このホログラム記録材料を記録層として用い、記録層の両面に透明電極を有することを特徴とする。

【0012】本発明のホログラム記録素子の製造方法は、先ず本発明のホログラム記録材料溶液を作製し、この溶液を透明基板上に設けた透明電極側に塗布・乾燥し記録層を作製し、こうして得られた2枚の透明基板の記録層同士を重ね合わせた状態で溶融加圧成形し、ホログラム記録材料のガラス転移温度以上に記録層を加熱しながら透明電極間に電界を印加後冷却することを特徴としている。

【0013】

【作用】本発明のホログラム記録材料は、光導電性を有する低分子、モノマまたはポリマと、2次の超分極を示す低分子、モノマまたはポリマと、電子または正孔捕捉物質の少なくとも3つの要素を含む。これらを含有する高分子組成物を反転対称中心を有しない構造にすることで、3要素の内、2次の超分極を示す要素が寄与して、ポッケルス効果が発現する。反転対称中心を有しない構造にするには、これら3つの要素を合成または分散して薄膜状もしくは板状に成形した後、これら3つの要素を含む高分子組成物のガラス転移温度以上へ加熱しながら電界を印加してポーリング処理（分極化処理）することで達成できる。また、3つの要素の内、電子または正孔捕捉物質を含有するため、光照射で光導電性を有する要素で生成するキャリアがトラップされ易く、高分子組成物内部に空間電荷分布を生じ、空間電荷分布による内部電界が大きくなるため、ホログラム記録感度や回折効率が向上する。

【0014】上記ホログラム記録材料を記録層として有しあつその両面に透明電極を有する構成のホログラム記録素子では、記録時に電界を印加しながら記録することが可能であるばかりでなく、ポーリング処理により生成した配向が緩和し性能低下した場合に再度ポーリング処理することも容易である。

【0015】また、本発明のホログラム記録素子の製造方法は、上記のホログラム記録材料の溶液を透明電極を有する透明基板上に塗布・乾燥し、この透明基板を2枚記録層を重ねて溶融加圧成形し、その後記録層のガラス転移温度以上に加熱しながら透明電極間に電界を印加してポーリング処理を行うため、次の2点の作用がある。

(1) 加熱時のポーリング処理において静電吸引力に起

因する透明電極層の変形が、透明電極層が透明基板で支持されているために起こらない。

(2) 記録層の形状の概略を溶液状態からの成形で行い、後に溶融加圧成形で溶着させるので、比較的低い温度、短い時間の加熱で記録層の成形を完了でき、記録層の性能の熱劣化が少ない。

【0016】

【実施例】以下、本発明のホログラム記録材料及びホログラム記録素子の実施例について説明する。

【0017】光導電性を有する要素、2次の超分極を示す要素および電子または正孔捕捉要素を含む高分子組成物は、光導電性を有するようなポリマまたは（反応性）モノマ（以下本明細書で言う「（反応性）モノマ」とは、反応して重合体を生成する低分子化合物または反応性のない低分子化合物を総称し、「反応性モノマ」とは、通常の反応して重合体を生成する低分子化合物を言う）と、2次の超分極を示すポリマまたは（反応性）モノマと、電子または正孔捕捉物質とを、ブレンド、分子分散、または共重合することによって得られる。こうして得られた高分子組成物を、ガラス転移温度以上に加熱した状態で電界を印加するポーリング処理を行うことにより、反転対称中心を有しない構造を得ることができる。

【0018】光導電性を有するポリマまたは（反応性）モノマとしては、ビニルカルバゾールやカルバゾリルアルキルメタクリレートなどのカルバゾール骨格を有する単量体もしくは重合体、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-トルイル)-4, 4'-ジアミノビフェニル(TPD)等のトリフェニルアミン誘導体やピラゾリン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、ヒドラゾン誘導体、オキサジアゾール誘導体、インドリン誘導体等がある。好ましくは正孔捕捉物質を兼ねることができ、凝集を起こさないカルバゾール骨格を有する重合体である。

【0019】2次の超分極は多かれ少なかれほとんどの有機分子が示す性質であるので、2次の超分極を示すポリマまたは（反応性）モノマは特に限定されないが、大きな屈折率変化を得るためにには（即ち大きなポッケルス効果を得るためにには）、基底状態における双極子モーメントが大きく、かつ2次の超分極 $\beta$ が大きい（反応性）モノマまたはポリマが好ましく、このような化合物の例としては、ニトロアニリン誘導体、ベンジリデンマロニトリル誘導体、 $\beta$ -フェニル- $\alpha$ -シアノアクリル酸誘導体、 $\beta$ -アミノスチレン誘導体、トリシアノスチレン誘導体、アミノニトロアソベンゼン誘導体、アミノニトロスチルベン誘導体などの分子内電荷移動型染料を挙げることができる。これら誘導体が、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等反応性官能基を有している場合には反応性モノマとして用いることができ、また重合してあれば、ポリマとして使用することができる。

【0020】電子または正孔捕捉物質としては、ニトロ基、シアノ基等を複数有する芳香族化合物などの強力な電子受容性化合物、またはアミノ基、アルキルもしくはアリールアミノ基等を有する芳香族化合物などの強力な電子供与性化合物を挙げることができる。ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの反応性官能基を有していてもよい。また、2量体アニオンラジカルや2量体カチオンラジカルなど複量体イオンラジカルを形成し得る化合物は、エネルギー的に安定でより深いトラップを形成し、電荷が蓄積され易く、ホログラム記録感度及び回折効率の向上を計ることができるので好ましい。なかでもカルバゾールの2量体カチオンラジカルを形成し得るような化合物は、比較的溶解性に富むので好ましい。カルバゾールの2量体カチオンラジカルを形成し得るような化合物とは、具体的にカルバゾール誘導体であり、これらのオリゴマーやポリマは2量体部分を形成するカルバゾール骨格が隣接しているので、強力なトラップとなる。光導電性を有する(反応性)モノマまたはポリマが、ポリビニルカルバゾールやカルバゾリルアルキルアクリレートのようにカルバゾール骨格を有する(反応性)モノマまたはポリマである場合には、これらが正孔捕捉物質を兼ねていてもよい。

【0021】次に、光導電性を有するポリマまたは(反応性)モノマと、ポーリング処理により大きなポッケルス効果を発現できるポリマまたは(反応性)モノマと、電子または正孔捕捉物質との、ブレンド、分子分散または共重合について説明する。

(1) 3者が反応性モノマである場合には、共重合により全性質を有する高分子組成物とすることができます。共重合は通常操作のラジカル重合で容易に実施できる。モノマの組合せによってはイオン重合も可能である。

(2) 3者がポリマである場合には、溶液または溶融状態でブレンドすることで全性質を有する高分子組成物とすることができます。

(3) 一成分がモノマで他成分がポリマの場合には、モノマをポリマに分子分散させることで全性質を有する高分子組成物とすることができます。

(4) 3者ともに反応性でないモノマの場合には、バインダーとしてのポリマに3者を分子分散させることで全性質を有する高分子組成物を得ることができます。なお、この場合に用いるバインダーとしては、3者と相溶性のある材料を選択すればよい。

【0022】一方、大きな2次の超分極を示す(反応性)モノマまたはポリマは凝集し易い傾向があり、またポリマ相互のブレンドにおいても相溶性が低い場合には、光散乱により透明性が得られない場合もあるので、上記(1)の反応性モノマ同士を共重合させて高分子組成物を得ることが最も好ましい方法である。

【0023】また、光導電性の感度波長を長波長化させるために、または量子収率を増大させるために、電子供

与性物質または電子受容性物質などを添加し、光導電性を有するポリマまたはモノマと電荷移動型錯体を形成させることも好ましい構成である。たとえば、ポリビニルカルバゾールを光導電性高分子組成物とした場合、トリニトロフルオレノン、テトラニトロフルオレノン等を添加することにより、赤色光にも感度を生じるようになる。なお、これらの添加物質が反応性官能基を有する場合には、コモノマとして共重合させることも好ましい構成である。

【0024】また、2次の超分極を示す(反応性)モノマまたはポリマについては、ホログラムの記録や再生を行なう波長に吸収が少ないものが好ましいが、白色光で再生を行う場合などはこの限りでない。

【0025】一般に大きな2次の超分極 $\beta$ を有するものほど吸収波長は長波長シフトするが、アルコキシベンジリデンマロノニトリル、 $\alpha$ -(4-アルコキシフェニル)- $\beta$ -シアノアクリル酸誘導体などは可視域にほとんど吸収を持たないにもかかわらず、500 nm程度まで吸収を有するニトロアニリン類並みの $\beta$ を有するので、これらを側鎖に有するモノマ、ポリマを利用することで例えば488 nmのアルゴンレーザーを記録光源とすることさえ可能になる。

【0026】図1は本発明のホログラム記録素子の実施例の断面図である。本発明のホログラム記録材料を記録層1とし、記録層1の両面側に透明電極2および2'の透明電極側を構成してある。本発明のホログラム記録素子の形態としては、例えば図5のような形態であってもよい。すなわち、図2のように記録層1と透明電極2、2'との間に絶縁層4、4'が設けてあってもよい。また、図3のように透明電極2、2'の表面上に透明電極を保護する絶縁性の保護層3、3'が設けてあってもよい。さらに図4のように透明基板5の上に第1透明電極2'を設け、第1透明電極2'の上に本発明のホログラム記録材料からなる記録層1を設け、記録層1の上に第2透明電極2を設けてよい。また、図5のように、第1透明基板5'の上に第1透明電極2'を設け、第1透明電極2'の上に本発明のホログラム記録材料からなる記録層1を設け、記録層1の上に第2透明電極2を設け、第2透明電極2の上に第2透明基板5を設けてよい。

【0027】上記のような構成とするためには、記録層1となる高分子組成物を基板状または薄膜状に加工する必要があるが、そのためには大別して二つの方法がある。

【0028】第一の方法は溶融して成形する方法で、混練押出機や熱プレス装置、さらには射出成形機を用いて色々な形状の基板あるいは薄膜状に加工することができる。射出成形では大きな異方性、位置による密度差(屈折率差)が現れ易いので、条件の選定や成形後のアニーリングの実施が肝要である。

【0029】第二の方法は溶液状態にして成形する方法で、ディップ法、キャスト法、スピンドルコート法などで薄膜状に形成することができる。これらの方法は、一般的に厚みが大きいものを形成し難い傾向にあるが、その中でも高濃度の溶液をドクターブレードを用いて成形するキャスト法や高濃度の溶液をスリットを通して落とさせながら両面から乾燥するキャスト法が好ましい。

【0030】キャスト法により成形されたものを積層してから溶融成形するといった第一の方法と第二の方法の組み合せも有用である。特に、本発明のホログラム記録材料の溶液を透明電極2および2'に塗布・乾燥し記録層1を形成し、記録層1同士を重ね合わせ溶融加圧して溶着し、かかる後後述するようなポーリング処理を行う本発明のホログラム記録素子の製造方法によれば、混練押し出し操作がつきまとつ溶融成形のみによって成形する方法に比べ、記録層1(すなわち本発明のホログラム記録材料)に加わる熱履歴は小さく、性能の劣化が少ないので好ましい。さらには、記録層1の膜厚を厚くするため、キャスト法等により成形された複数枚の高分子組成物のフィルムを、透明電極層付透明基板(例えば図5に示した透明電極2, 2' と透明基板5, 5')の透明電極2, 2'側にはさんで溶融加圧成形する方法でも同様の作用効果が得られるため、本発明の製造方法が好ましい。

【0031】記録層1の両面に形成される透明電極は、ホログラム記録並びに再生に用いる光の波長に対して透明であればよく、例えばITOやSnO<sub>2</sub>といった通常の透明電極を用いることができる。あるいは、例えば100nm以下の膜厚の非常に薄い例えはアルミニウム、金、銀などの金属を、半透明な電極として利用することもできる。しかし、十分透明でない半透明の電極の場合には、記録または再生に利用される光量が低下するので好ましくない。なお、透明電極の厚みは、記録または再生に用いる光の波長並びに入射角度等で決定される干渉条件から外すことが好ましい。

【0032】図3に示した透明電極付透明基板2, 2'を保護するために透明基板の上に設ける絶縁保護層3, 3'は、記録・再生波長で透明な素材であればよく、有機または無機材料が供される。

【0033】図4または5に示した透明基板5, 5'は、ホログラム記録または再生に用いる光の波長に対して光透過性の良好なものであれば良く、透明基板材料として専ら供される石英板や各種ガラス基板等を使用できる。透明基板5, 5'の厚みは、基板内での光干渉発生を防止するため、約50μm以上とするのが好ましい。ホログラム記録または再生に使用できる光量を有効に利用するために、透明基板5, 5'の透明電極2, 2'を設けない側に、表面反射を防止するための反射防止コーティングを施すことも好ましい。

【0034】記録層1の形態は板状または薄膜状の何れ

でもよく、記録層1上に設ける透明電極2および2'の製造法としては、真空蒸着やスパッタなどの真空製膜方法を実施すれば良い。また、図4もしくは図5に示したように、透明基板5上に透明電極2もしくは2'を形成する手法としては、真空蒸着やスパッタなどの真空製膜方法の他に、例えばスプレーバイロリシス法などの湿式製膜方法で形成することもできる。

【0035】次に、記録層1を構成する高分子組成物に、ポッケルス効果が生ずる性質を付与するためのポーリング処理について説明する。

【0036】上述のように両面側に透明電極2, 2'が形成された高分子組成物は、ガラス転移温度以上に加熱した状態で電界を印加するポーリング処理を施すことにより、モノマ又はポリマの一部としての双極子が配向して分極する。このように分極した状態のままガラス転移温度以下に冷却すると分子配向は固定化され、反転対称中心を有しない構造の高分子組成物となる。このような構造の物質は、ポッケルス効果が生じる。

【0037】電界の印加方法は、両面側に形成された透明電極間に電圧を印加することにより行う。加熱している状態で電界の印加を中止すると配向緩和が起きてポッケルス効果が小さくなるので、少なくともガラス転移温度に加熱している状態から室温近傍に冷えるまで、電界の印加を継続して行うことが好ましい。なお、ポーリングを施す高分子組成物(すなわち記録層1)は光導電性を有するため、ポーリングは光導電性の感度を有する波長の光が当たらない環境で実施することが好ましい。

【0038】なお、電界の印加は必ずしも両面側に形成された透明電極間に電圧を印加する方法でなくとも良い。すなわち、記録層1の両面側に透明電極が形成される以前の板状または薄膜状の記録材料に、コロトロン等を用いたコロナ帯電により電界を印加してもよい。このような手段で行うポーリングでは、電極等を形成して素子形状にする前にポーリング処理を行えるので、シート状のホログラム記録材料を大量に形成する場合に特に有用な方法である。

【0039】さらに、例えば図5に示したような形態のホログラム記録素子の場合で、本発明のホログラム記録素子の製造方法を用いれば、前述したように加熱時のポーリング処理における静電吸引に起因する透明電極2, 2'の変形が、透明電極2, 2'が透明基板5, 5'で支持されているため発生しなく、良好なホログラム記録素子を形成でき好ましい。

【0040】統一して、本発明のホログラム記録素子を用いたホログラム記録方法について、簡単に説明する。

【0041】上記のような方法で形成された本発明のホログラム記録素子のうち、光導電性を有する要素、2次の超分極を示す要素、および電子または正孔捕捉要素を含み、且つ反転対称中心を有しない構造である高分子組成物は、いわゆるポールドポリマーであり、記録層1の

表面に対して垂直方向に高分子組成物中の各双極子が配向した構造である。よって、記録層1の表面に垂直な方向の電界が存在するとき、記録層1の表面に垂直又は平行である方向の屈折率が変化し、記録層1の表面に平行な方向の電界が存在するとき、記録層1表面に垂直である方向の屈折率が変化する。

【0042】例えば図6のように、記録層1の両側から光照射する記録方法では、記録層1内では、記録層1の表面に対して平行に近い干渉縞が形成される。干渉縞内部でキャリアが効率よく生成し拡散或は移動をする。キャリアの分布は光の干渉縞に対して位相ずれがあつてもピッチはほぼ同じ状態で残留し、結果的に高分子組成物(すなわち記録層1)中に電荷の分布を形成する。従つて、この残留電荷による内部電場は露光時の干渉縞ピッチとほぼ同じになる。この内部電場の分布に応じて記録層1においてポッケルス効果が生じて、露光時の干渉縞ピッチとほぼ同じ屈折率分布が生じる。結果としてホログラム記録が行われる。

【0043】記録時の電界印加は、キャリアの生成効率を高めるので好ましい方法である。再生は、記録露光時に用いた一方の光ビームを再生光として照射すること可行なうことができる。偏光で再生する場合には、偏光面が入射面に平行であるs偏光として照射すると、ポッケルス効果による変化が大きい方向の屈折率を利用できるので好ましい。

【0044】統いて、本発明のホログラム記録材料及びホログラム記録素子について、具体的な実施例を挙げて詳説する。

#### 【0045】(実施例1)

<ホログラム記録材料の作成>窒素導入管、還流冷却管並びに攪拌機を備えた三口フラスコに、N-カルバゾリルエチルアクリレート10重量部、4-( $\beta$ -シアノ- $\beta$ -カルボキシエチルビニル)-N-メチルアニリノエチルメタクリレート10重量部、アソビスイソブチロニトリル0.2重量部を入れてテトラヒドロフラン80重量部に溶解し、攪拌下窒素を導入しながら80℃で5時間重合した。

【0046】放冷した後メタノール1000部に投入して再沈殿させた。吸引濾過で濾別した後、真空乾燥して黄色のポリマを得た。

【0047】このポリマ100重量部にポリカーボネート10重量部、トリニトロフルオレノン1重量部を混合して、混練押出機を用いて2回混練した。

【0048】上述の高分子組成物を加熱プレス装置を用いて成形し、4×4cm、1mm厚の板状試料を得た。暗室中で、この試料を100℃に加熱したホットプレートの上に置き、試料上面から1.5cm離れたタンゲステンワイヤとホットプレート天板の間に80kVを印加し、コロナ帯電させた。10分経過後ホットプレートの電源を切り、コロナ帯電は継続したまま放冷した。1時

間後室温まで下がったのでコロナ帯電を終了し、試料を取り出した。以上の工程により形成された試料をホログラム記録材料とした。

【0049】<ホログラム記録、再生並びに消去>暗室中に632.8nmのヘリウム-ネオンレーザーを光源とする干渉計を組み立て、前記ホログラム記録材料に一方からは入射角30度、他方からは5度で入射できるように設置した。

【0050】両側から各々およそ500μW/cm<sup>2</sup>の光量の照射を開始した。40秒経過後、光照射を停止した。

【0051】統いて入射角30度の光のみを照射したところ、出射角約-5度の反射回折光が観測された。

【0052】さらにキセノンランプを30秒照射した後同様に再生を試みたが、回折光は観測されなかった。

#### 【0053】(実施例2)

<ホログラム記録材料並びにホログラム記録素子の作成>実施例1と同様にして、窒素導入管、還流冷却管並びに攪拌機を備えた三口フラスコに、N-カルバゾリルエチルアクリレート10重量部、4-( $\beta$ -シアノ- $\beta$ -カルボキシエチルビニル)-N-メチルアニリノエチルメタクリレート10重量部、アソビスイソブチロニトリル0.2重量部を入れてテトラヒドロフラン80重量部に溶解し、攪拌下窒素を導入しながら80℃で5時間重合した。

【0054】放冷した後メタノール1000部に投入して再沈殿させた。吸引濾過で濾別した後、真空乾燥して黄色のポリマを得た。

【0055】このポリマ100重量部にポリカーボネート10重量部、トリニトロフルオレノン1重量部を混合して、混練押出機を用いて2回混練した。

【0056】上述の高分子組成物を加熱プレス装置を用いて成形し、4×4cm、2mm厚の板状試料を得た。さらに3×3cmの形状に切り出した後、水系アクリル樹脂にディップし乾燥して絶縁層を形成した。統いて2.5×2.5cmのマスクをかけてITO膜を片面ずつスパッタ製膜し、両面に透明電極を形成した。

【0057】暗室中で、この試料を恒温器に入れて100℃に加熱してから両電極間に100kVを印加した。

10分経過後恒温器のヒータを切り、電界を印加したまま放冷した。3時間後室温まで下がったので印加電界を除去し、試料を取り出した。以上の工程により形成された試料をホログラム記録素子とした。

【0058】<ホログラム記録、再生並びに消去>暗室中に632.8nmのヘリウム-ネオンレーザーを光源とする干渉計を組み立て、前記ホログラム記録素子に一方からは入射角30度、他方からは5度で入射できるように設置した。

【0059】透明電極間に5kVを印加しながら、両側から各々およそ500μW/cm<sup>2</sup>の光量の照射を開始

11

した。20秒経過後、印加電界を除去するとともに光照射を停止した。

【0060】 続いて入射角30度の光のみを照射したところ、出射角約-5度の反射回折光が観測された。

【0061】 さらにキセノンランプを30秒照射した後同様に再生を試みたが、回折光は観測されなかった。

【0062】 (実施例3)

<ホログラム記録材料並びにホログラム記録素子の作成>窒素導入管、還流冷却管並びに攪拌機を備えた三口フラスコに、p-( $\beta$ -ジシアノビニルフェノキシ)エチルメタクリレート20重量部、メチルメタクリレート10重量部、アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部を入れてテトラヒドロフラン70重量部に溶解し、攪拌下窒素を導入しながら80℃で5時間重合した。

【0063】 放冷した後メタノール1000部に投入して再沈澱させた。吸引濾過で濾別した後、真空乾燥して白色のポリマ粉末を得た。

【0064】 また、窒素導入管、還流冷却管並びに攪拌機を備えた三口フラスコに、ビニルカルバゾール20重量部、アゾビスイソブチロニトリル5重量部、連鎖移動剤として四塩化炭素15重量部を入れてテトラヒドロフラン60重量部に溶解し、攪拌下窒素を導入しながら80℃で3時間重合した。放冷した後メタノール1000部に投入して再沈澱させた。吸引濾過で濾別した後、真空乾燥して白色のビニルカルバゾールオリゴマを得た。

【0065】 続いて前述のポリマ60重量部と、ポリカーボネート10重量部、ビニルカルバゾールオリゴマ10重量部、TPD20重量部をテトラヒドロフラン160重量部に溶解した。片面にITOを製膜したスライドガラスをITOがついた面を上にして置き、この上に前述の溶液をドクターブレードを用いて塗布し乾燥して、約100μmのホログラム記録材料の薄膜を形成した。同様の操作を繰り返して2枚のホログラム記録材料とITOが積層されたスライドガラスを得た。充分に真空加熱乾燥を施した後、両試料のホログラム記録材料同士が密着するように重ね合わせ、加熱プレス装置を用いて接着した。このとき記録層が薄くならないように200μmのポリイミドフィルムをスペーサとしてスライドガラス間に挟んでおいた。

【0066】 暗室中で、この試料をホットプレート上で85℃に加熱してから両電極間に10kVを印加した。10分経過後ホットプレートのヒータを切り、電界を印加したまま放冷した。1時間後室温まで下がったので印加電界を除去し、試料を取り出した。以上の工程により形成された試料をホログラム記録素子とした。

【0067】 <ホログラム記録、再生並びに消去>暗室中にヘリウム-カドミウムレーザを光源とする干渉計を組み立て、前記ホログラム記録素子に一方からは入射角30度、他方からは5度で入射できるように設置した。

【0068】 透明電極間に2kVを印加しながら、両側

12

から各々およそ300μW/cm<sup>2</sup>の光量の照射を開始した。40秒経過後、印加電界を除去するとともに光照射を停止した。

【0069】 続いて入射角30度の光のみを照射したところ、出射角約-5度の反射回折光が観測された。

【0070】 さらにキセノンランプを30秒照射した後同様に再生を試みたが、回折光は観測されなかった。

【0071】

【発明の効果】 以上、詳説したように、本発明のホログラム記録材料は、光導電性を有する要素、2次の超分極を示す要素および電子または正孔捕捉要素を含み、かつ反転対称中心を有しない構造である高分子組成物であり、本発明のホログラム記録素子は、上記ホログラム記録材料を記録層として用い、記録層の両面に透明電極を設けた形態を有するため、ホログラムを何回でも記録、再生及び消去できるものであり、光空間変調、リアルタイムホログラム記録や位相共役素子等に好適なホログラム記録材料並びにホログラム記録素子を提供できる効果がある。

【0072】 特に、ホログラム記録材料並びに記録素子の記録層は、光導電性を有し且つ反転対称中心を有しない構造であるとともにキャリアである電子又は正孔を捕捉する物質を含む高分子組成物からなるため、光照射により生成するキャリアがより多く残存し易く、より大きなポッケルス効果を発現するので、ホログラム記録感度又は回折効率が向上する効果がある。

【0073】 また、本発明のホログラム記録材料は、有機高分子組成物材料で形成されるため、ホログラム記録素子の大面積化が可能になる効果もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のホログラム記録素子の一実施例の断面模式図

【図2】 本発明のホログラム記録素子の別の実施例の断面模式図

【図3】 本発明のホログラム記録素子の他の実施例の断面模式図

【図4】 本発明のホログラム記録素子の一実施例の断面模式図

【図5】 本発明のホログラム記録素子の別の実施例の断面模式図

【図6】 本発明のホログラム記録素子の一記録方法を示す模式図

【符号の説明】

1 記録層

2, 2' 透明電極

3, 3' 保護層

4, 4' 絶縁層

5, 5' 透明基板

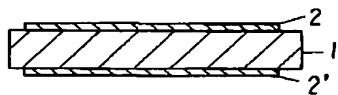
6 ポーリング方向を示す矢印

7, 7' 記録のために照射する光

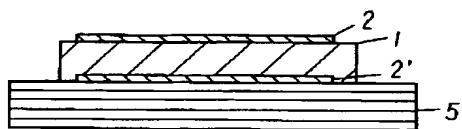
13

8 干渉縞

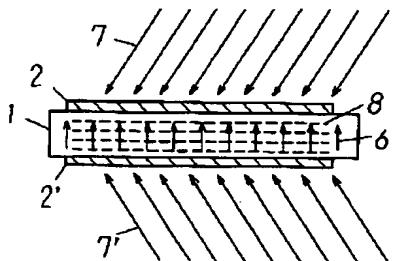
【図1】



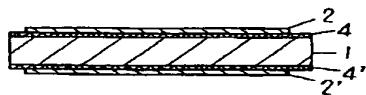
【図4】



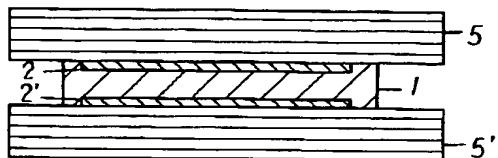
【図6】



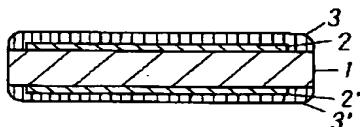
【図2】



【図5】



【図3】



フロントページの続き

(72) 発明者 尾崎 祐介

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 峯本 尚

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 園田 信雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内